



# 機能性環状化合物アザカリックス[3]ピリジンの開発

著者	内田 奈津子
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6834号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00122345">http://hdl.handle.net/2241/00122345</a>

氏 名（本 籍 地）	内 田 奈 津 子（東京都）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 6834 号
学 位 授 与 年 月 日	平成26年 3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	機能性環状化合物アザカリックス[3]ピリジンの開発

主	査	筑波大学教授	博士(工学)	神原 貴樹
副	査	筑波大学教授	理学博士	中村 潤児
副	査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤 博正
副	査	筑波大学准教授	博士(理学)	西村 賢宣
副	査	筑波大学講師	博士(理学)	桑原 純平

## 論 文 の 要 旨

本博士論文は、アザカリックス[3]ピリジンのもつ特異な性質の強化と新機能の開拓を通じて、新しい機能性環状化合物を提供する事を目指した研究をまとめたものである。展開する研究領域としては、まず段階的合成法を検証し、その後テンプレート合成法へとつなげる事で、アザカリックス[3]ピリジン誘導体の合成に関する知見を得て、その後の機能性材料へとつなげる基盤を築いている。次に、応用研究として、プロトン捕捉能と高い塩基性を強化する分子設計・合成を行い、それらの分子構造と物性の相関を明らかにしている。そして、有機塩基触媒へと機能展開を進めている。さらに、アザカリックス[3]ピリジンの新しい機能の開拓を目指し、諸物性の探索の結果、一連の化合物の遅延蛍光特性を見出し、その系統的な知見を整理している。

以下に各章の要旨を記述する。

第1章、「序論」では、研究の背景として環状化合物の有用性、また環構造を有する機能性分子に関する研究動向を述べ、さらに、アザカリックス[3]ピリジンの特徴および関連する研究事例を紹介した後、本研究の意義と研究全般の目標について述べている。

第2章「アザカリックス[3]ピリジン骨格を有する有機強塩基触媒の設計と合成」では、新規のプロトンスポンジ系有機強塩基として電子供与性置換基を導入した三種類の新規アザカリックス[3]ピリジン誘導体を設計・合成している。これら誘導体の物性評価を通じ、アザカリックス[3]ピリジン環骨格ならではのピリジン環の非共有電子対の協働効果を利用する事で、環境化合物の内孔の塩基性を制御・強化できることを明らかにし、有機強塩基の新しい設計指針を確立している。

第3章「アザカリックス[3]ピリジン誘導体を有機強塩基として用いた触媒反応の開拓」では、第2章で合成したアザカリックス[3]ピリジン誘導体の広い反応場と高い塩基性に注目し、いくつかの有機合成反応に対する有機強塩基触媒として機能することを明らかにしている。

第4章「テンプレート合成法によるアザカリックス[3]ピリジン( $n=3, 4$ )の選択的合成」では、プロトンやニッケルイオンをテンプレートに用いる事で、同じ出発原料から環サイズの異なるアザカリックス[ $n$ ]ピリジン誘導体 ( $n=3, 4$ ) を作り分ける手法を見出している。さらに、本手法により新しいアザカリックス[4]ピリジン誘導体を効率的に合成する手法を提案している。

第5章「アミノピリジン構造を有する 新規遅延蛍光材料の開発」では、アザカリックス[3]ピリジン誘導体と種々の類縁体が遅延蛍光特性を示す事を実験的に見出している。さらに計算科学的な手法を用いて、従来の遅延蛍光材料の設計指針とは異なる擬縮退理論に基づいた遅延蛍光性分子の設計を提案している。

第6章「総論」では、アザカリックス[3]ピリジンを基本骨格として適切な分子設計を行う事で、有機塩基触媒や遅延蛍光材料などの複数の新しい機能の発現が可能である事を述べている。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本博士論文は、ピリジン環を窒素架橋した環化3量体化合物であるアザカリックス[3]ピリジン誘導体の合成と機能開発に関するものである。環化3量体構造の立体的な幾何配置から生み出される協働的な作用を機能性分子の開発に展開した研究成果であり、十分な新規性と学術的な意義が認められる。また、この研究成果は学術論文として掲載されており、国内外で行った関連学会においても口頭発表並びにポスター発表をしていることから、本研究を通して学術並びに社会的貢献を十分に行ったと考えられる。

以下、各章における批評をまとめる。

第1章では、アザカリックス[3]ピリジン誘導体の特徴と機能性分子の開発に向けた分子設計指針を説明し、本研究の意義を明らかにするとともに、目的を明確に示していると判断する。

第2章では、アザカリックス[3]ピリジンを基本骨格とする有機強塩基化合物の設計・合成を行い、その基礎物性の評価結果について明記している。環状化合物の構成ユニットの協働作用を活かした有機強塩基化合物の分子設計指針を明らかにした新規性の高い成果であり、本論文における研究の根幹をなす意義のあるものと判断する。

第3章では、第2章で合成した有機強塩基化合物を有機合成反応の触媒として利用し、有機強塩基触媒としての機能評価結果を記している。一連の化合物の物性並びに構造的な特徴を活かした有機合成反応・触媒反応への展開を実践しており、今後の有機塩基触媒の設計・開発に大きく貢献しうる意義のある成果であると判断する。

第4章では、当該環状化合物の特徴の一つである包接機能を逆にこの化合物の合成法として活かし、環状化合物の効率的な合成手法を構築している。これによって目的環状化合物の設計・合成が容易となることを明らかにしている。多様な有機強塩基触媒の開発において重要な合成手法として捉えることがで

き、意義のある成果であると判断する。

第5章では、当該環状化合物の発光特性に注目し、低温における遅延蛍光挙動を明らかにしている。従来の遅延蛍光性化合物とは異なる特徴を見出し、発光材料の設計指針・開発に貢献しうる意義のある成果であると判断する。

審査会では、本研究における環状化合物の分子設計及び構造と物性・機能の相関関係について詳細な説明が求められた。第2、3、4章では、環化3量体の構造的な特徴とそれらの協働作用並びに触媒機能の発現の関係について質疑応答が行われた。第5章では、環化3量体の構造的な特徴と遅延蛍光特性の発現の関係について議論がなされた。これらの質疑に対して、いずれも自らの実験結果並びに理論計算の結果に基づく論理的な回答をしており、博士の学位にふさわしいレベルのプレゼンテーション能力を備えているものと判断される。

#### 〔最終試験結果〕

平成26年2月13日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。